



TFW 2161
Patent
43521-3100

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Kenji Yoneda

Serial No.: 10/529,162

Filed: March 24, 2005

For: INFORMATION PROCESSING
SYSTEM FOR COLLECTING AND
ADMINISTRATING
ENVIRONMENTAL DATA
PERTAINING TO CONDITIONS THAT
PROMOTE GROWTH OR HEALTH OF
LIVING ORGANISMS

Group Art Unit: 2161

December 6, 2006

Costa Mesa, California 92626

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Enclosed is the certified copy of the priority document for Japanese Patent Application No. 2005-33779 for the above-identified patent application in accordance with 35 USC §119.

Please acknowledge receipt of this priority document.

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, PO Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on December 6, 2006.

By: Sharon Farnus

Signature

Date of Signature: December 6, 2006

Very truly yours,

SNELL & WILMER L.L.P.

Joseph W. Price, Reg. No. 25,124
600 Anton Boulevard, Suite 1400
Costa Mesa, CA 92626-7689
Tel: 714-427-7420
Fax: 714-427-7799

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Kenji Yoneda
10/529,162
43521-3100
Joseph W. Price, Esq
714-427 7420

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2005年11月22日

出願番号
Application Number:

特願2005-337769

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
which is used for filing abroad
under the Paris Convention, is

JP2005-337769

願人
Applicant(s):

学校法人慶應義塾
株式会社堀場製作所

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2006年11月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中嶋



出証番号 出証特2006-3087166

【書類名】 特許願
【整理番号】 168-091
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G01N 27/30
【発明者】
 【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地 株式会社堀場製作所内
 【氏名】 野村 聡
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区日吉三丁目 1 4 番 1 号 慶應義塾大学 理
 工学部内
 【氏名】 栄長 泰明
【発明者】
 【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地 株式会社堀場製作所内
 【氏名】 松本 浩一
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区日吉三丁目 1 4 番 1 号 慶應義塾大学 理
 工学部内
 【氏名】 村田 道生
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区日吉三丁目 1 4 番 1 号 慶應義塾大学 理
 工学部内
 【氏名】 柴田 衛
【特許出願人】
 【識別番号】 899000079
 【氏名又は名称】 学校法人 慶應義塾
【特許出願人】
 【識別番号】 000155023
 【氏名又は名称】 株式会社堀場製作所
【代理人】
 【識別番号】 100121441
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西村 竜平
【代理人】
 【識別番号】 100113468
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 佐藤 明子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 192752
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

測定対象である残留塩素を含有する試料溶液に対電極、作用電極及び参照電極を接触させ、前記対電極と前記作用電極との間に電圧を印加して、当該電圧下における電流値を測定することにより、前記残留塩素濃度を算出する残留塩素測定方法であって、

前記作用電極が 13 族又は 15 族の元素をドーブした導電性ダイヤモンド電極であり、
前記参照電極が銀／塩化銀電極であり、

前記銀／塩化銀電極に対する前記導電性ダイヤモンド電極の電位を $+0.5\text{ V} \sim +1.5\text{ V}$ としたときの電流値を測定するものであることを特徴とする残留塩素測定方法。

【請求項 2】

前記作用電極が、ホウ素、窒素及びリンからなる群より選択される少なくとも一種の元素をドーブした導電性ダイヤモンド電極であることを特徴とする請求項 1 記載の残留塩素測定方法。

【請求項 3】

前記導電性ダイヤモンド電極の表面が水素終端化されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の残留塩素測定方法。

【請求項 4】

前記導電性ダイヤモンド電極の表面が酸素終端化されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の残留塩素測定方法。

【請求項 5】

試料溶液中の残留塩素濃度を測定するための残留塩素測定装置であって、

作用電極と、対電極と、参照電極と、前記作用電極及び前記対電極に電圧を印加する電圧印加部と、当該印加電圧における電流値を測定する電流測定部と、前記電流測定部からの電流測定信号に基づいて、残留塩素濃度を算出する情報処理装置と、を備え、

前記作用電極が 13 族又は 15 族の元素をドーブした導電性ダイヤモンド電極であり、
前記参照電極が銀／塩化銀電極であり、

前記情報処理装置が、前記銀／塩化銀電極に対する前記導電性ダイヤモンド電極の電位を $+0.5\text{ V} \sim +1.5\text{ V}$ に制御するものであることを特徴とする残留塩素測定装置。

【請求項 6】

前記作用電極が、ホウ素、窒素及びリンからなる群より選択される少なくとも一種の元素をドーブした導電性ダイヤモンド電極であることを特徴とする請求項 5 記載の残留塩素測定装置。

【請求項 7】

前記導電性ダイヤモンド電極の表面が水素終端化されていることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の残留塩素測定装置。

【請求項 8】

前記導電性ダイヤモンド電極の表面が酸素終端化されていることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の残留塩素測定装置。

【書類名】明細書**【発明の名称】残留塩素測定方法及び残留塩素測定装置****【技術分野】****【0001】**

本発明は電気化学的な方法を用いた残留塩素濃度の測定方法及び測定装置に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

従来、試料溶液中の残留塩素を測定する方法には、DPD法、オルトトリジン法など試薬を用いた比色法と、電極を用いたポーラログラフ法とがある。

【0003】

DPD法は、残留塩素がジエチル-p-フェニレンジアミン (DPD) と反応して生じる桃赤色を、測定者がカラーチャートと比色することにより残留塩素の濃度を求める方法であり、オルトトリジン法は、残留塩素がオルトトリジンの塩酸溶液と反応して生じる黄色を、測定者がカラーチャートを比色することで残留塩素の濃度を求める方法である。

【0004】

しかしながら、これらの方法は、測定者の目視判断であるため測定値に個人差が生じてしまうという問題がある。また、測定後の廃液の処理が必要であるという問題もある。さらに、試薬の準備のコストが大きいという問題もある。

【0005】

一方、電極を用いたポーラログラフ法は、対電極と作用電極との間の電流により残留塩素の濃度を求める方法である。この方法によれば、試薬を必要としないので、廃液処理の必要もなく、さらに測定が簡単である。

【0006】

しかしながら、従来のポーラログラフ法は、特許文献1に示すように作用電極に白金電極を用いているため、残留塩素の酸化電流ピークが電位窓の限界付近にしか現れず、電位窓にかかってしまい正確な測定が阻害されているという問題がある。

【特許文献1】特公昭55-17939号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

そこで本発明は、上記従来の問題点を一挙に解決するためになされたものであり、有害な試薬を用いることなく、また客観的な測定結果を得ることができ、さらに電位窓の影響を受けずに、正確且つ容易に残留塩素測定を行うことができることをその主たる所期課題とするものである。

【課題を解決するための手段】**【0008】**

すなわち本発明に係る残留塩素測定方法は、測定対象である残留塩素を含有する試料溶液に対電極、作用電極及び参照電極を接触させ、前記対電極と作用電極との間に電圧を印加して、当該電圧下における電流値を測定することにより、前記残留塩素濃度を算出する残留塩素測定方法であって、前記作用電極が13族又は15族の元素をドーブした導電性ダイヤモンド電極であり、前記参照電極が銀/塩化銀電極であり、前記銀/塩化銀電極に対する前記導電性ダイヤモンド電極の電位を+0.5V～+1.5Vとしたときの電流値を測定するものであることを特徴とする。

【0009】

ここで、銀/塩化銀電極に対する導電性ダイヤモンド電極の電位を+0.5V～+1.5Vとしたのは、残留塩素の酸化反応により生じる電流のピークが+0.5V～+1.5Vの間に生じ、+0.5V未満において残留塩素の酸化還元反応は殆ど生じないことによるものである。

【0010】

なお、本発明において残留塩素とは、水中に残留しているすべての有効塩素のことをいい、遊離残留塩素と結合残留塩素の2種類がある。遊離残留塩素は、塩素 (Cl_2)、次亜塩素酸 (HClO)、次亜塩素酸イオン (ClO^-) であり、結合残留塩素は、モノクロラミン (NH_2Cl)、ジクロラミン (NHCl_2)、トリクロラミン (NCl_3) である。

【0011】

このようなものであれば、有害な試薬を用いることなく、また客観的な測定結果を得ることができる。また、13族又は15族の元素をドーブした導電性ダイヤモンド電極は、電位窓が広く（酸化電位及び還元電位が広い）、他の電極材料と比較してバックグラウンド電流（残余電流）が小さいといった有利な性質を有しているので、高感度、高精度且つ容易に残留塩素の濃度測定を行うことができる。さらに、銀／塩化銀電極に対する導電性ダイヤモンド電極の電位を、残留塩素の酸化反応によるピーク電流が生じる $+0.5\text{V} \sim +1.5\text{V}$ の範囲内でのみ行い、 $+0.5\text{V}$ 未満では測定する必要がないので短時間で測定を行うことができるようになる。

【0012】

前記13族又は15族の元素は、ホウ素、窒素及びリンからなる群より選択される少なくとも一種の元素であることが好ましく、特に、ホウ素を混入したボロンドープダイヤモンド電極が好適である。

【0013】

上記ホウ素をドーブした導電性ダイヤモンド電極の表面の状態としては、水素終端化したものと、酸素終端化したものとが考えられるが、水素終端化した方がより望ましい。

【0014】

これは、酸素終端化した導電性ダイヤモンド電極においては、ピーク電流が検出される酸化電位がより高電位側となってしまう、電位窓に近づくことから感度が落ちてしまう可能性があるが、水素終端化した導電性ダイヤモンド電極においては、ピーク電流が検出される酸化電位が、酸素終端化した導電性ダイヤモンド電極を用いた場合に比べて低電位側となり、電位窓から離れて検出されるので感度が一層良いものとなるからである。

【0015】

また、酸素終端化の具体的な方法としては、前記導電性ダイヤモンド電極を陽極酸化すること又は酸素プラズマ処理することにより酸素終端化していることが望ましい。水素終端化の具体的な方法としては、前記導電性ダイヤモンド電極を水素雰囲気下でアニーリング（加熱）又は陰極還元することにより水素終端化していることが望ましい。

【0016】

また、本発明に係る残留塩素測定方法は、例えば以下のような構成を有する測定装置によって実施することができる。すなわち、試料溶液中の残留塩素濃度を測定するための残留塩素測定装置であって、作用電極と、対電極と、参照電極と、前記作用電極及び前記対電極に電圧を印加する電圧印加部と、当該印加電圧における電流値を測定する電流測定部と、前記電流測定部からの電流測定信号に基づいて、残留塩素濃度を算出する情報処理装置と、を備え、前記作用電極が13族又は15族の元素をドーブした導電性ダイヤモンド電極であり、前記参照電極が銀／塩化銀電極であり、前記情報処理装置が、前記銀／塩化銀電極に対する前記導電性ダイヤモンド電極の電位を $+0.5\text{V} \sim +1.5\text{V}$ に制御するものであることを特徴とする残留塩素測定装置である。

【発明の効果】

【0017】

このように本発明によれば、有害な試薬を用いることなく、また客観的な測定結果を得ることができる。

【0018】

また、13族又は15族の元素をドーブした導電性ダイヤモンド電極は、電位窓が広く（酸化電位及び還元電位が広い）、他の電極材料と比較してバックグラウンド電流（残余電流）が小さいといった有利な性質を有しているので、高感度、高精度且つ容易に残留塩

素の濃度測定を行うことができる。

【0019】

さらに、銀／塩化銀電極に対する導電性ダイヤモンド電極の電位を、残留塩素の酸化反応による電流のピークが生じる+0.5V～+1.5Vの範囲内でのみ行い、+0.5V未満では測定する必要がないので短時間で測定を行うことができるようになる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

<第1実施形態>

【0021】

以下、本発明に係る残留塩素測定装置の第1実施形態について図面を参照して説明する。

【0022】

本実施形態に係る残留塩素測定装置1は、試料溶液Lに電解質を溶解して電解質溶液とした後に電圧を印加することにより、試料溶液Lの分析を行う三電極方式によるボルタンメトリー測定を行うバッチ式の電気化学測定装置である。その基本構成は、図1に示すように、作用電極2と、参照電極3と、対電極4と、作用電極2、参照電極3及び対電極4の電圧を制御するポテンシオスタット5と、ポテンシオスタット5により得られた電流及び電圧に基づいて試料溶液L中の残留塩素の濃度などを算出する情報処理装置6とからなる。

【0023】

なお、試料溶液Lは測定対象である残留塩素を含有しているものであり、本実施形態では、次亜塩素酸塩を用いている。また、電解質として0.1M過塩素酸ナトリウム(NaClO_4)を用いている。

【0024】

作用電極2は、試料溶液に電圧を印加するためのものであり、ホウ素を高濃度に添加することにより導電性を有するボロンドープダイヤモンド電極である。また、測定セル7内に収容された試料溶液Lに浸漬されるように図示しない保持部材によって固定されている。そして、後述する情報処理装置6により、参照電極3に対する電位を+0.5V～+1.5Vの間で掃引されるものである。高濃度でホウ素をドープしたボロンドープダイヤモンド電極1は、電位窓が広く（酸化電位及び還元電位が広い）、他の電極材料と比較してバックグラウンド電流が低いといった有利な性質を有している。また、ボロンドープダイヤモンド電極1は、化学的耐性、耐久性、電気伝導度、耐腐食性等にも優れている。

【0025】

本発明で用いるボロンドープダイヤモンド電極は、シリコン基板の上面に、例えばマイクロ波プラズマCVD法を用いてダイヤモンド膜を成膜することにより作製する。このとき、ダイヤモンド膜を導電性とするために、不純物としてホウ素をドープする。具体的な製造方法としては、以下の通りである。

【0026】

基板としてはシリコン基板(Si)を用い、炭素源としてはアセトン(72ml)とメタノール(8ml)の混合溶液を用い、この混合溶液に酸化ホウ素(B_2O_3)1.09gを溶解させる。そして、この炭素源を水素ガスでバブリングした後、チャンバー内に導入し、基板温度約800℃で成膜を行う。

【0027】

なお、混入するホウ素の添加量は、ダイヤモンド電極1に導電性を付与できる範囲で適宜決定されるが、例えばダイヤモンド電極1に $1 \times 10^{-2} \sim 10^{-6} \Omega \text{cm}$ 程度の導電性を与える量である。

【0028】

このように形成された導電性ダイヤモンド電極1は、アズ・グローン(as grown; 基板上に結晶を成長させたままで、その後表面処理等の手を加えていない)状態で、その表面はほとんど水素終端である。

【0029】

その後、このアズ・グローン状態の導電性ダイヤモンド電極1に-1.8Vの電圧を印加して0.1M硫酸(H_2SO_4)中に30分間漬けることにより陰極還元して、導電性ダイヤモンド電極1の表面全部を水素終端化する。

【0030】

参照電極3は、作用電極2の電位の基準となる電極であり、本実施形態では銀/塩化銀電極(Ag/AgCl電極)を用いている。そして、測定セル7内に収容された試料溶液Lに浸漬されるように図示しない保持部材によって固定されている。

【0031】

対電極4は、作用電極2にある電位を設定する場合に、作用電極2での電流が支障なく流れるようにするもので、作用電極2に直列に接続されている。そして、本実施形態では白金(Pt)電極を用いている。対電極4も参照電極3と同様に測定セル7内に収容された試料溶液Lに浸漬されるように図示しない保持部材によって固定されている。

【0032】

ポテンシオスタット5は、作用電極2、参照電極及び対電極4に電圧を印加する電圧印加部及び当該印加電圧における電流値を測定する電流測定部としての機能を発揮するものである。後述する情報処理装置6により制御され、作用電極2、参照電極3及び対電極4から電圧信号及び電流信号を受信するとともに、それら電極2、3、4を制御する。そして、作用電極2と対電極4との間に加える電圧を常に調整し、作用電極2の参照電極3に対する電圧を制御する。具体的には、参照電極3に対して作用電極2の電位を+0.5V~+1.5Vの間で例えば100mV/sの割合で走査して、その電圧下における酸化反応に伴う電流値を検出するものである。

【0033】

情報処理装置6は、ポテンシオスタット5を制御するとともに、ポテンシオスタット5からの電圧信号及び電流信号に基づいて電流-電圧曲線を求め、この電流-電圧曲線に基づいて試料溶液L中の残留塩素の濃度を算出するものである。さらに、残留塩素の濃度を測定するに際して、作用電極2の参照電極3に対する電位を+0.5V~+1.5Vの間で例えば100mV/sの割合で変化させるようにポテンシオスタット5を制御するものである。具体的な構成は、CPU、内部メモリ、HDD等の外部記憶装置、モデム等の通信インタフェース、ディスプレイ、マウスやキーボードといった入力手段等を有する。そして、前記内部メモリや外部記憶装置等の所定領域に設定したプログラムにしたがって電気信号を解析し、残留塩素の検出や濃度の算出を行う。かかる情報処理装置6は、汎用のコンピュータであってもよく、専用のものであってもよい。

【0034】

次に本実施形態に係る残留塩素測定装置1を用いて試料溶液L中の残留塩素を測定した結果を図2及び図3に示す。

【0035】

図2は、試料溶液L中の残留塩素の濃度をそれぞれ200、400、600、800、1000 μM に調整した試料溶液Lを用いて、これらをポテンシオスタット5により参照電極3に対する作用電極2の電位を直線掃引(100mV/s)したときの電流値を測定し、得られた電流-電圧曲線(ボルタモグラム)を示す。

【0036】

図3は、図2で得られた結果に基づき、+1.2V付近にあるピーク電位における濃度と電流値との検量線を示す図である。図3に示すように、残留塩素の濃度と電流値が良好に相関した検量線が作成できた。したがって、微量(低濃度)の残留塩素であっても正確に測定することが可能である。

【0037】

このように構成した本実施形態に係る残留塩素測定装置1によれば、有害な試薬を用いることなく、また客観的な測定結果を得ることができる。また、ホウ素をドーブした導電性ダイヤモンド電極2は、電位窓が広く(酸化電位及び還元電位が広い)、他の電極材料

と比較してバックグラウンド電流（残余電流）が小さいといった有利な性質を有している
ので、高感度、高精度且つ容易に残留塩素の濃度測定を行うことができる。さらに、銀/
塩化銀電極 3 に対する導電性ダイヤモンド電極 2 の電位を、残留塩素の酸化反応による電
流のピークが生じる $+0.5\text{ V} \sim +1.5\text{ V}$ の範囲内でのみ行い、 $+0.5\text{ V}$ 未満では測
定する必要がないので短時間で測定を行うことができるようになる。

【0038】

＜第 2 実施形態＞

【0039】

次に、本発明に係る残留塩素測定装置 1 の第 2 実施形態について図面を参照して説明す
る。なお、前記第 1 実施形態に対応するものには同一の符号を付している。

【0040】

本実施形態に係る残留塩素測定装置 1 は、いわゆるフローインジェクション分析（F I
A）を行うためのものである。

【0041】

フローインジェクション分析（F I A）とは、定量ポンプ等を用いて制御された連続流
れをつくりだし、この流れの中で種々の反応、分離や試料注入等を行い、末端に設置した
フローセルを備えた検出器により溶液中の成分を分析する方法である。

【0042】

その具体的な装置構成は、図 4 に示すように、試料溶液 L の流通経路上に設けられたフ
ローセル 7 と、当該フローセル 7 に内蔵された作用電極 2、参照電極 3 及び対電極 4 と、
作用電極 2、参照電極 3 及び対電極 4 の電圧を制御するポテンシオスタット 5 と、ポテン
シオスタット 5 により得られた電流及び電圧に基づいて試料溶液 L 中の残留塩素の濃度な
どを算出する情報処理装置 6 とかなる。

【0043】

なお、試料溶液 L は測定対象である残留塩素を含有しているものであり、本実施形態で
は次亜塩素酸塩を用いている。また、電解質として 0.01 M 過塩素酸ナトリウム（Na
ClO₄）を用いている。

【0044】

流通経路は、流通管 11 とフローセル 7 とから構成され、流通管 11 は、溶液タンク 8
とフローセル 7 の流入口 72 とを連結し、フローセル 7 の流出口 73 と廃液タンク（図示
しない）とを連結している。また、フローセル 7 の上流側の供給管 11 にはポンプ 9 が設
けられている。

【0045】

フローセル 7 は、導電性ダイヤモンド電極 2、参照電極 3 及び対電極 4 が、試料溶液 L
が流れる流路 71 内に露出され、試料溶液 L と接触できるよう構成されている。導電性ダ
イヤモンド電極 2 のダイヤモンド薄膜は流路 71 内に露出され、試料溶液 L と接触する。
試料溶液 L は、流路 71 の流入口 72 から入り、図中の矢印のように流れ、流出口 73 に
至る。そして、作用電極 2 と対電極 4 との間に電圧が印加されることにより、試料溶液 L
中で電気化学的反応が起こる。

【0046】

ポンプ 9 は、溶液タンク 8 とフローセル 7 との間の流通管 11 上に設けられていて、一
定速度で試料溶液 L をフローセル 7 に送ることができるものである。例えば液体クロマト
グラフィー用ポンプ等である。

【0047】

次にこのように構成した残留塩素測定装置 1 の動作について説明する。

【0048】

まず、測定対象の残留塩素を含む試料溶液 L がポンプ 9 によって溶液タンク 8 から流通
管 11 を通ってフローセル 7 に送られる。フローセル 7 内において、内蔵された作用電極
2、参照電極 3 及び対電極 4 が試料溶液 L に接触した状態で、作用電極 2 と対電極 4 との
間に電圧が印加されることにより電気化学的反応が起こる。当該電気化学的反応によって

生じた電流値（電気信号）はポテンシオスタット 5 に伝達し各電極における信号の制御・検出が行われる。ポテンシオスタット 5 で検出された信号は情報処理装置 6 により解析され、残留塩素の検出、濃度の測定が行われる。測定が終了した試料溶液 L はフローセル 7 外に排出され、流通管 11 を通って廃液タンクに収容される。

【0049】

ここで、本実施形態において作用電極 2 と対電極 4 との間に印加する電圧は、測定効率及び精度の観点から、最大電流値が生じる電圧又はその近傍にしている。具体的には、残留塩素の最大電流値が生じる電圧は約 1.2 V であるので、作用電極 2 と対電極 4 との間に印加する電圧を、約 1.1 V としている。ここで、最大電流値を与える電圧とは、例えばサイクリックボルタンメトリー（CV）により、最大電流値を与える電圧である。なお、最大電流値を与える電圧は、回転電極法又はマイクロ電極法により求めることもできる。回転電極法又はマイクロ電極法によれば、測定条件等による測定誤差の可能性をより排除できる点で有利である。

【0050】

次に本実施形態に係る残留塩素測定装置 1 を用いて試料溶液中の残留塩素を測定した結果を図 5 及び図 6 に示す。

【0051】

図 5 は、試料溶液 L 中の残留塩素の濃度をそれぞれ 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 ppm に調整した試料溶液 L を用いて、これらをポテンシオスタット 5 により作用電極 2 の参照電極 3 に対する電位を +1.1 V としたときの電流値を測定し、得られた電流の時間変化を示す。

【0052】

図 6 は、図 5 で得られた結果に基づき、印加電圧が +1.1 V のときの濃度と電流値との検量線を示す図である。図 6 に示すように、残留塩素と最大電流値が良好に相関した検量線が作成できた。したがって、微量（低濃度）の残留塩素であっても正確に測定することが可能である。

【0053】

このように構成した第 2 実施形態に係る残留塩素測定装置によれば、前記第 1 実施形態の効果に加えて前記第 1 実施形態よりも低濃度領域での残留塩素濃度の測定が可能となる。

【0054】

なお、本発明は前記実施形態に限られるものではない。

【0055】

例えば、前記実施形態の残留塩素測定装置は、対電極、作用電極及び参照電極が備わった三電極法による測定を行うものであるが、作用電極及び対電極のみを備えた二電極法によるものであってもよい。三電極法の方が、作用電極と対電極との間に印加する電圧の絶対値を制御することができるので、精度及び感度の高い測定を行うことが可能であるが、二電極法によれば、用いる電極が作用電極及び対電極の 2 電極ですむので、フローセルの構造を単純化、小型化することができ、測定セルをチップ化し使い捨てとすることも可能で、より簡便な測定を行いうる。

【0056】

また、前記実施形態において導電性ダイヤモンド電極は、マイクロ電極の形態をとっていてもよい。ここで、マイクロ電極形態のダイヤモンド電極とは、例えば Pt 等の細線の末端を鋭利に切断し、電解研磨により末端を更に鋭利にした後、その末端表面に導電性ダイヤモンドの薄膜を形成した構成のものをいう。

【0057】

さらに、前記実施形態において対電極は白金（Pt）電極であったが、例えば炭素、ステンレス、金、ダイヤモンド、SnO₂ 等を用いることもできる。

【0058】

その上、前記実施形態において参照電極は銀／塩化銀電極（Ag/AgCl 電極）であ

ったが、例えば標準水素電極、水銀塩化水銀電極、水素パラジウム電極等を用いることもできる。

【0059】

加えて、前記実施形態では、導電性ダイヤモンド電極の表面を水素終端化しているが、酸素終端化したものでも構わない。

【0060】

導電性ダイヤモンド電極の表面を水素終端化する方法としては、陰極還元処理に限定されることはなく、水素雰囲気下で700℃以上に加熱（アニーリング）する等、その他種々の方法を用いることができる。

【0061】

また、導電性ダイヤモンド電極の表面を酸素終端化する方法としては、前述したアズ・グローン状態の導電性ダイヤモンド電極に3.0Vの電圧を印加して0.1M硫酸（ H_2SO_4 ）中に30分漬けることで陽極酸化することで可能である。また、その他、酸素プラズマにて処理する等、その他種々の方法を用いることができる。

【0062】

さらに加えて、前記各実施形態では、緩衝作用を有する電解質として過塩素酸ナトリウムを用いているが、これに限定されることはなく、例えば緩衝液として用いるリン酸緩衝液（PBS）等を用いることもできる。

【0063】

さらにその上、前記実施形態では、ホウ素をドーピングした導電性ダイヤモンド電極を用いたが、その他にも、窒素、リン等の13族又は15族の元素をドーピングした導電性ダイヤモンド電極を用いることも考えられる。

【0064】

その他、前述した各実施形態や変形実施形態の一部又は全部を適宜組み合わせてよいし、本発明は前記各実施形態に限られず、その趣旨を逸脱しない範囲で種々の変形が可能であるのは言うまでもない。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】本発明の第1実施形態に係る残留塩素測定装置の概要を示す模式構成図。

【図2】同実施形態において、作用電極の電位を+0.5V～+1.5Vの間で直線掃引したときの残留塩素の各濃度についてのボルタモグラム。

【図3】図2に示す電流－電圧曲線に基づいて作成した検量線を示す図。

【図4】本発明の第2実施形態に係る残留塩素測定装置の概要を示す模式構成図。

【図5】同実施形態において、作用電極の電位が+1.1Vの場合における残留塩素の各濃度の電流値を示す図。

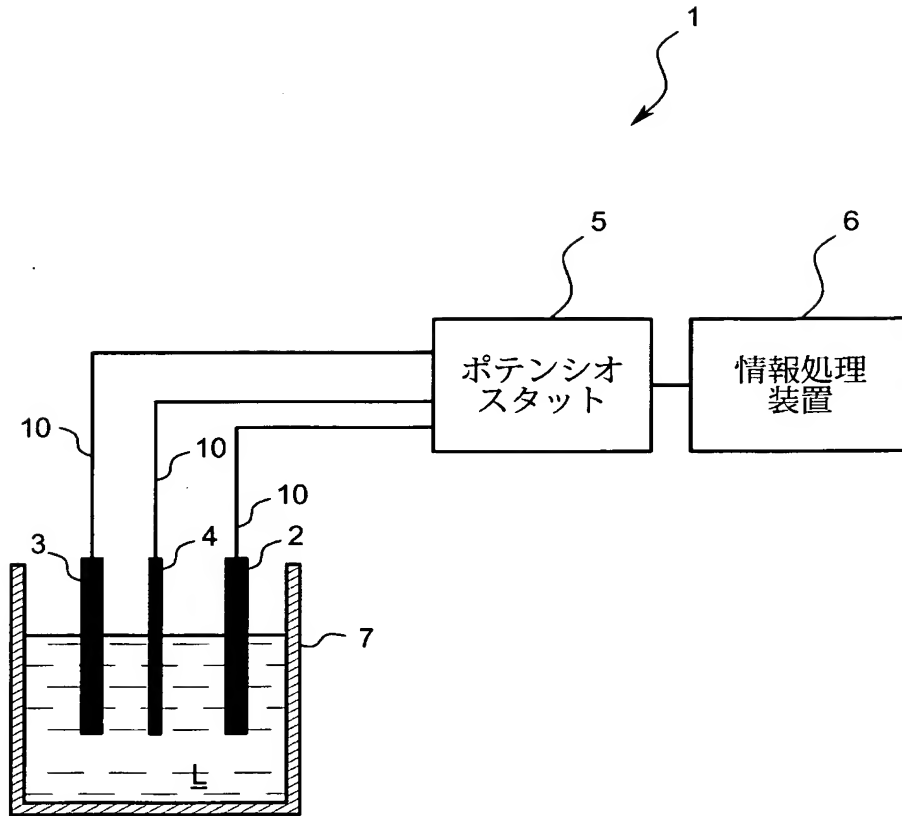
【図6】図5に示す測定結果に基づいて作成した検量線を示す図。

【符号の説明】

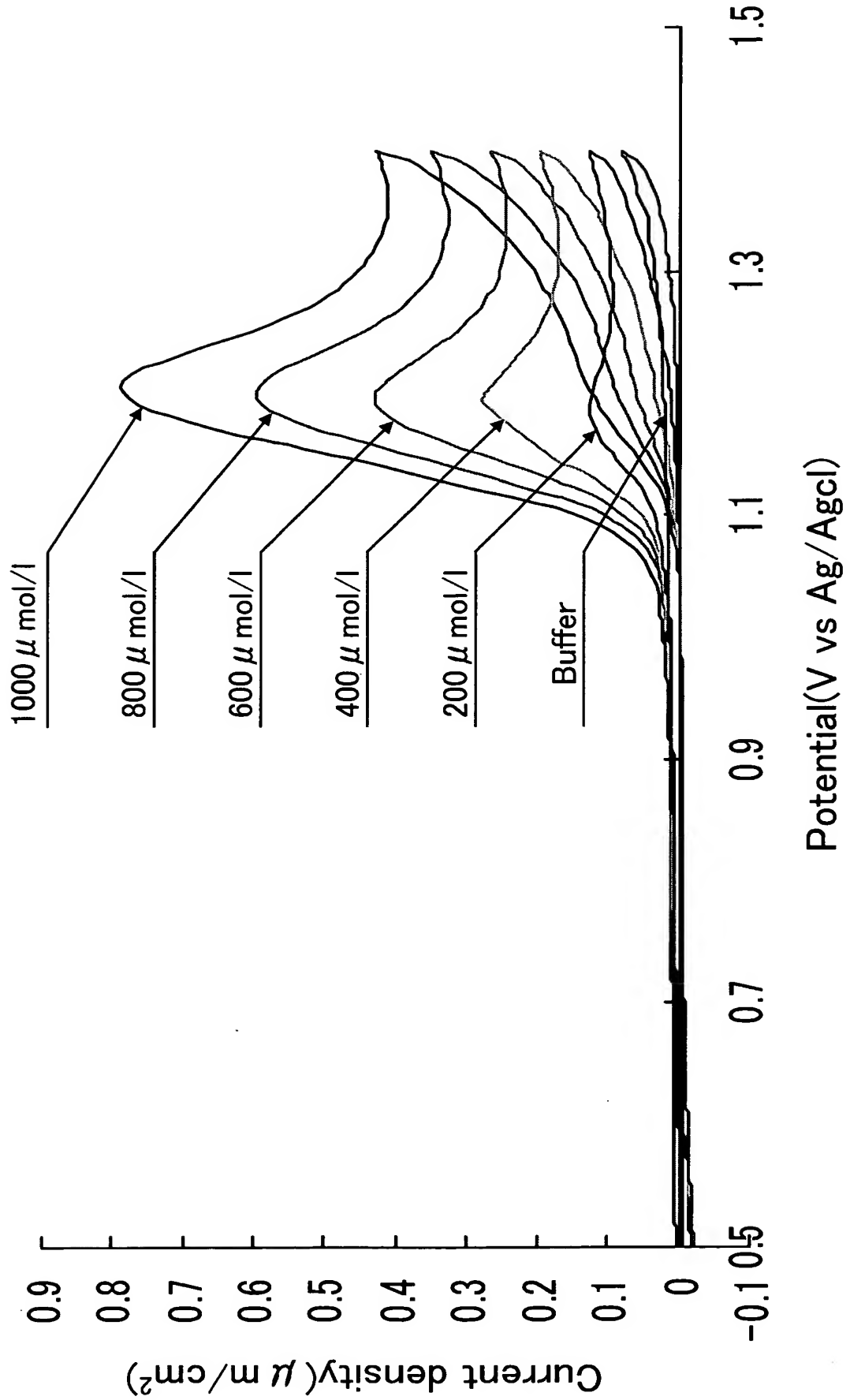
【0066】

- 1・・・残留塩素測定装置
- L・・・試料溶液
- 2・・・作用電極（導電性ダイヤモンド電極）
- 3・・・参照電極（銀／塩化銀電極）
- 4・・・対電極
- 5・・・ポテンシオスタット
- 6・・・情報処理装置

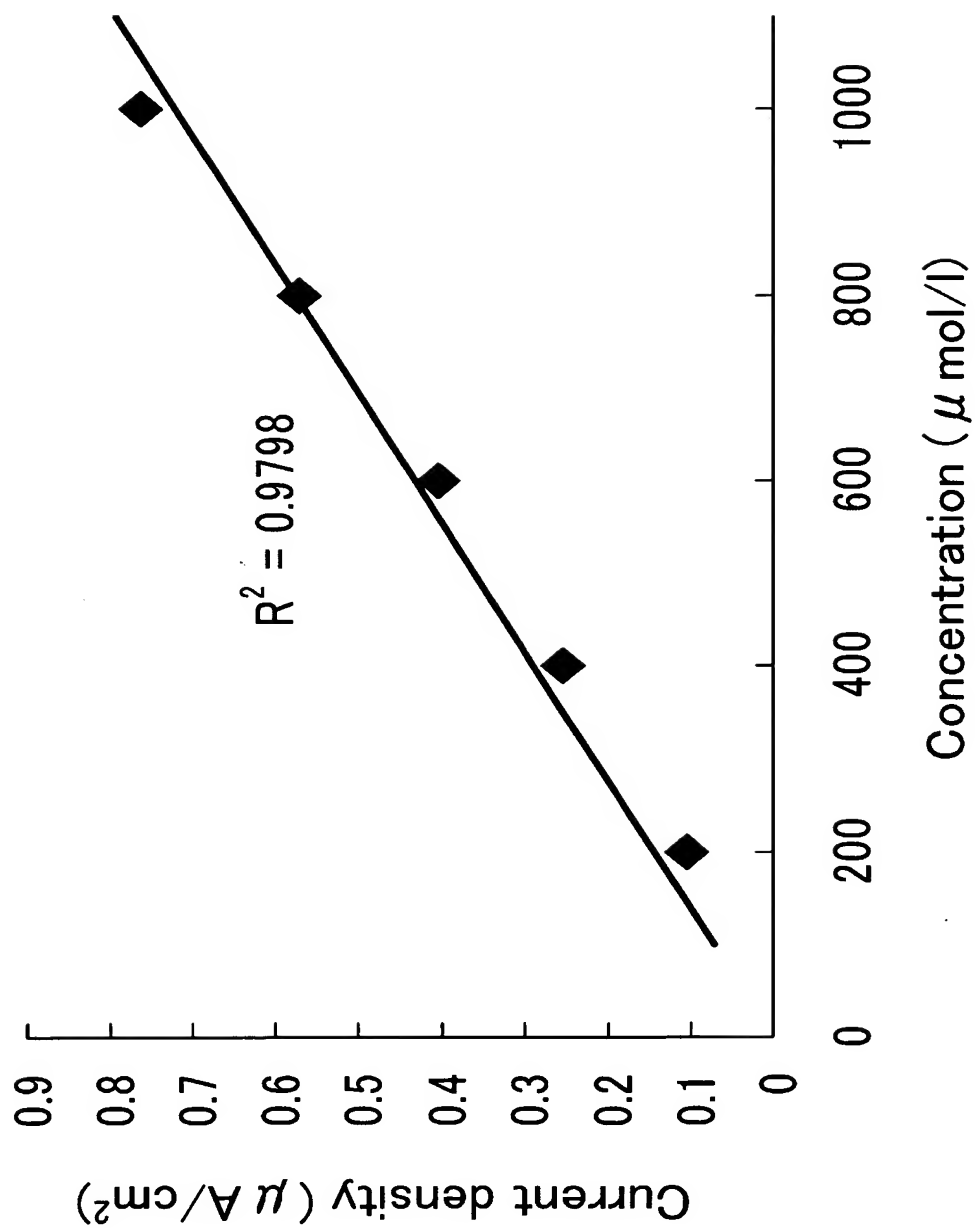
【書類名】 図面
【図 1】



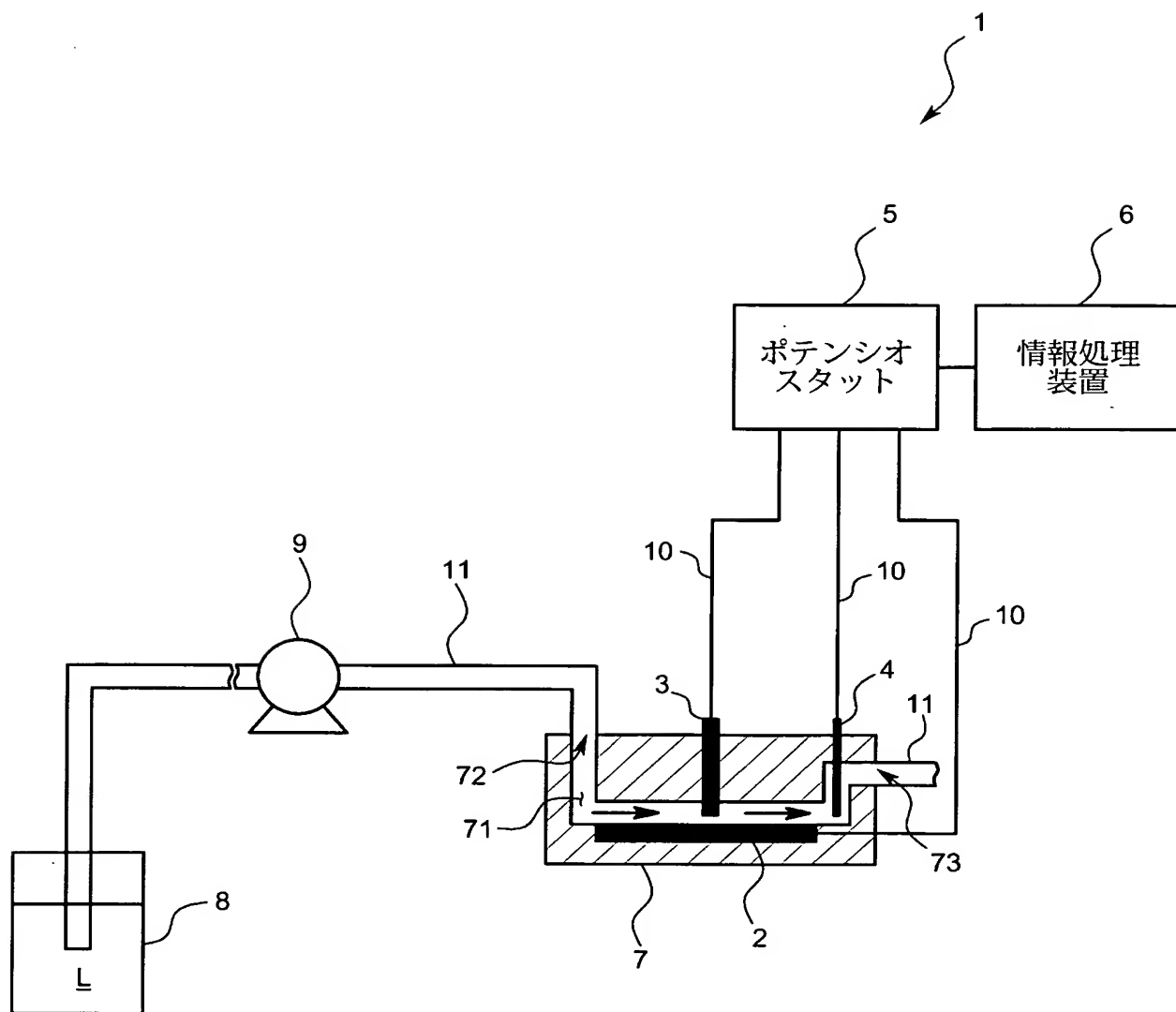
【図 2】



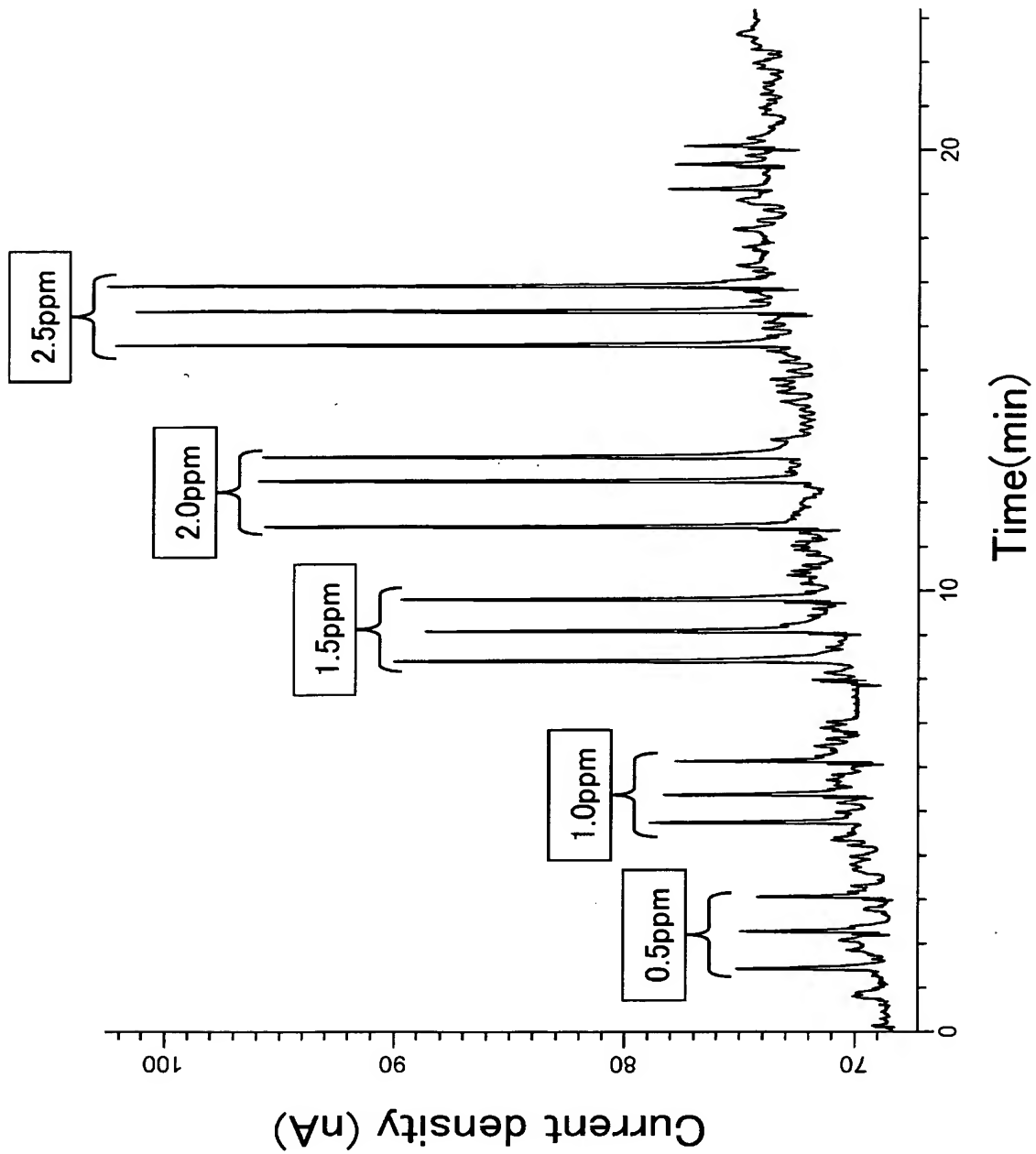
【図 3】



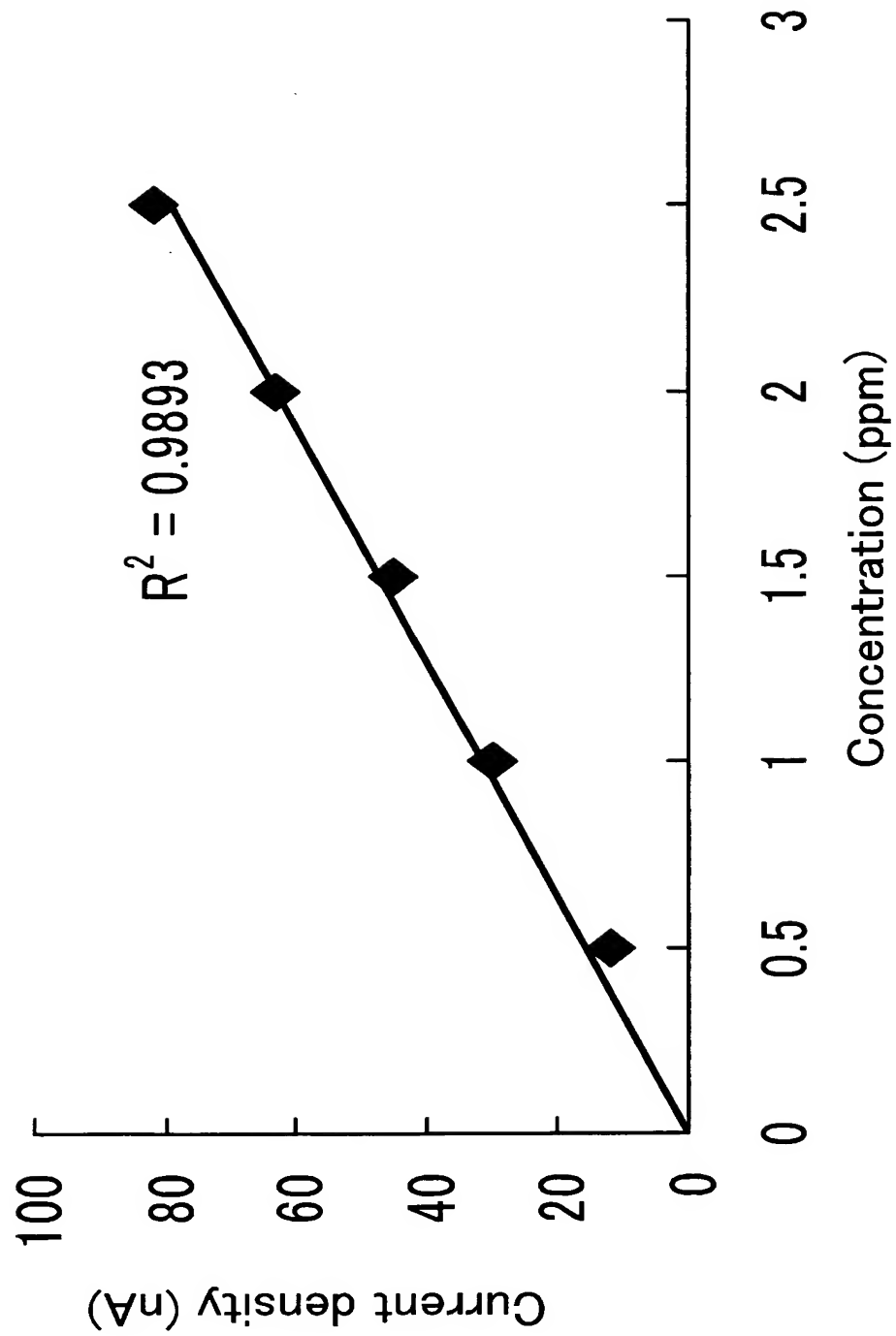
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】要約書**【要約】**

【課題】 有害な試薬を用いることなく、また客観的な測定結果を得ることができ、さらに電位窓の影響を受けずに、正確且つ容易に残留塩素測定を行うことができる測定方法及び測定装置を提供することである。

【解決手段】 測定対象である残留塩素を含有する試料溶液に対電極 4、作用電極 2 及び参照電極 3 を接触させ、前記対電極 4 と作用電極 2 との間に電圧を印加して、当該電圧下における電流値を測定することにより、前記残留塩素濃度を算出する残留塩素測定方法であって、前記作用電極 2 がホウ素をドーピングした導電性ダイヤモンド電極であり、前記参照電極 3 が、銀／塩化銀電極であり前記銀／塩化銀電極 3 に対する前記導電性ダイヤモンド電極 2 の電位を $+0.5\text{ V} \sim +1.5\text{ V}$ としたときの電流値を測定するものであることを特徴とする。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2005-337769
受付番号	50502129357
書類名	特許願
担当官	鎌田 規規 8045
作成日	平成 17 年 12 月 15 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成17年11月22日

【特許出願人】

【識別番号】 899000079

【住所又は居所】 東京都港区三田2丁目15番45号

【氏名又は名称】 学校法人慶應義塾

【特許出願人】

【識別番号】 000155023

【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地

【氏名又は名称】 株式会社堀場製作所

【代理人】

申請人

【識別番号】 100121441

【住所又は居所】 京都府京都市北区上賀茂岩ヶ垣内町15番地6

【氏名又は名称】 西村 竜平

【代理人】

【識別番号】 100113468

【住所又は居所】 京都府京都市北区上賀茂岩ヶ垣内町15番地6

【氏名又は名称】 佐藤 明子

特願 2005-337769

出願人履歴情報

識別番号

[899000079]

1. 変更年月日

1999年 9月17日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都港区三田2丁目15番45号

氏名

学校法人慶應義塾

特願 2 0 0 5 - 3 3 7 7 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 5 5 0 2 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地

氏 名

株式会社堀場製作所